

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-123593

(43) 公開日 平成9年(1997)5月13日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B
D 2 1 H 19/38			D 2 1 H 1/22	B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-220121  
(22) 出願日 平成8年(1996)8月29日  
(31) 優先権主張番号 特願平7-225513  
(32) 優先日 平7(1995)9月1日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000044  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
(72) 発明者 鈴木 信一  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内  
(72) 発明者 青藤 正章  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内  
(72) 発明者 寺山 純人  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内  
(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料インク用インクジェット記録媒体及び記録方法

(57) 【要約】

【課題】 顔料インクの吸収性が良好で、インク中の顔料を均一に定着して優れた発色性を示し、かつ、色濃度の高いインクジェット記録物が得られる記録媒体及び記録方法の提供。

【解決手段】 基材上に、厚さ1~200  $\mu$ mのアルミナ水和物の多孔質層と、その上に厚さ0.01~50  $\mu$ mの水溶性樹脂層とを設けた記録媒体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上に、厚さ1～200 $\mu$ mのアルミナ水和物の多孔質層と、その上に厚さ0.01～50 $\mu$ mの水溶性樹脂層とを設けたことを特徴とする顔料インク用インクジェット記録媒体。

【請求項2】アルミナ水和物の多孔質層は、細孔半径が1～30nmである細孔を、細孔容積として0.3～2.0cc/gを有する請求項1の記録媒体。

【請求項3】水溶性樹脂層は、1重量%水溶液の25℃の粘度が0.01～1000cPである水溶性高分子物質からなる請求項1又は2の記録媒体。

【請求項4】水溶性樹脂層は、水溶性樹脂に対して5～50重量%のシリカ又はアルミナの粒子を含有する請求項1、2又は3の記録媒体。

【請求項5】水溶性樹脂層は、平均粒径が0.02～100 $\mu$ mでありかつ水溶性樹脂層の厚さよりも大きい大粒径粒子を、水溶性樹脂に対して0.001～5重量%含有する請求項1、2、3又は4の記録媒体。

【請求項6】請求項1、2、3、4又は5の記録媒体の水溶性樹脂層に対して、水で分散させた顔料インクをインクジェットすることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項7】顔料インク中に含有される顔料の量がインク全体に対して0.5～20重量%である請求項6のインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は顔料インクを用いたインクジェット記録方式に適した記録媒体及び記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子スチールカメラ又はコンピュータの普及とともに、それらの画像を紙面などに記録するためのハードコピー技術が急速に発達した。これらハードコピーの究極の目標は銀塩写真であり、特に、色再現性、色濃度、解像度、光沢、耐候性などをいかに銀塩写真に近づけるかが、開発の課題となっている。ハードコピーの記録方式には、銀塩写真によって画像を表示したディスプレイを直接撮影するもののほか、昇華型熱転写方式、インクジェット方式、静電転写方式など多種多様である。

【0003】インクジェット方式によるプリンタは、フルカラー化が容易なことや印字騒音が低いことなどから、近年急速に普及しつつある。この方式ではノズルから被記録材に向けてインク液滴を高速で射出するものであり、インク中に多量の溶媒を含む。このため、インクジェットプリンタ用の記録媒体は、速やかにインクを吸収し、しかも優れた発色性を有することが要求される。インクジェット記録方式ではこれまで染料を溶媒に溶解したタイプのインクを用いることが多かったが、顔料を

水などの溶媒に分散させたタイプのインク（顔料インク）を用いるものも知られている。顔料インクを用いたインクジェット記録物は退色、変色性が小さく特に耐久性に優れることを特徴とする。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、顔料インクの吸収性が良好で、インク中の顔料を均一に定着して優れた発色性を示し、かつ、色濃度の高いインクジェット記録物が得られる記録媒体及び記録方法を得ることを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材上に、厚さ1～200 $\mu$ mのアルミナ水和物の多孔質層と、その上に厚さ0.01～50 $\mu$ mの水溶性樹脂層とを設けた顔料インク用インクジェット記録媒体である。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明で使用される基材としては、特に限定されず種々のものを使用できる。例えば、プラスチック類、具体的には、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、PTFEなどのフッ素系樹脂など、さらに各種の紙類、布、ガラス、金属などが使用できる。これらの基材には、アルミナ水和物の多孔質層の接着強度を向上させるなどの目的で、コロナ放電処理や各種アンダーコートをも行いうる。基材の形態も限定されないが、通常は厚さが0.01～1mmのシート又はフィルムが使用される。

【0007】基材として透明プラスチックフィルムを使用した場合には、OHP（オーバーヘッドプロジェクタ）用シートなどにも使用できる透明な記録物が得られる。基材として、白色顔料を含んだ不透明プラスチックフィルムや、紙などを使用した場合には、銀塩写真に匹敵する記録物が得られる。

【0008】本発明において、アルミナ水和物の多孔質層は顔料インク中の媒体成分である水の吸収層として機能する。アルミナ水和物としては、良好な吸収機能を有することから擬ペーマイトが好ましい。ここで、擬ペーマイトは、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  ( $n=1\sim1.5$ )の組成式で表されるアルミナ水和物の凝集体である。

【0009】アルミナ水和物の多孔質層中には、バインダが含まれているのが好ましい。バインダとしては、でんぷん又はその変性物、ポリビニルアルコール又はその変性物、SBRラテックス、NBRラテックス、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の有機物を使用できる。

【0010】バインダの使用量は、アルミナ水和物の5～50重量%とすることが好ましい。バインダの使用量が重量%未満の場合にはアルミナ水和物の多孔質層の強度が不十分になるおそれがあり、50重量%超の場合にはインクの吸収性が不十分になるおそれがあるので、

それぞれ好ましくない。

【0011】アルミナ水和物の多孔質層は、細孔半径が1～30nmである細孔を、細孔容積として0.3～2.0cc/gを有する場合は、充分な吸収を有し、かつアルミナ水和物の多孔質層も透明であるので好ましい。このとき基材が透明であれば、高い透明性を有する記録媒体が得られる。基材が不透明である場合にも、基材の質感を損なわない高品質で色濃度の高い画像を得ることのできる記録媒体が得られる。アルミナ水和物の多孔質層は、細孔半径が3～10nmである細孔を、細孔容積として0.3～1.0cc/gを有する場合はさらに好ましい。細孔半径の測定は窒素脱吸法による。

【0012】アルミナ水和物の多孔質層上に設けられる水溶性樹脂層は、インク中の溶媒を吸収して膨潤する材料からなる必要がある。このため、記録時に一度膨潤した後乾燥することにより、インクの定着性が向上するものと考えられる。また、記録媒体の最表面は、水溶性樹脂層であるためインクの乾燥速度が適度な範囲で制御され、乾燥後のインク表面が平滑になるため、画質が向上するものと思われる。

【0013】本発明において、水溶性樹脂層には水溶性高分子物質が好ましく用いられる。水溶性高分子物質としては、凝集又はゲル化を起こすことが少なく均一に膜化する物性を有することが好ましい。

【0014】水溶性高分子物質としては、例えば、でんぷん、酸化でんぷん、又はグラフト化、エーテル化若しくはエステル化した変性でんぷん、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、又はグラフト化等の変性セルロース、アガロース、ゼラチン、カゼイン若しくは大豆タンパク質等のタンパク質、完全又は部分ケン化のポリビニルアルコール、又はカルボキシル化若しくはオレフィン化した変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセタール、ポリアルギン酸ナトリウム、親水性ウレタン樹脂、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレニミン等の重合体、又はアクリル酸-ビニルアルコール共重合体、又はこれらの混合物が使用できる。

【0015】本発明で使用される水溶性高分子物質としては、1重量%水溶液の粘度が25℃で0.01～10000cPのものが好ましい。10000cP超の場合には均一に膜化することが困難になるので好ましくない。より好ましい範囲は0.1～10000cPである。

【0016】水溶性樹脂としては、水に近い溶解度パラメータ(SP値)を有することが好ましい。本発明で用いられる水溶性樹脂のSP値は、25℃で8～23cal/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。

【0017】上記の水溶性樹脂層は、均一に膜化した無孔質膜でもよく、多孔質膜でもよい。水溶性樹脂は、無孔質膜の場合には水溶液で塗工されるが、多孔質膜の場

合にはエマルジョンの状態での塗工でき、インクの速乾性も良好である。水溶性樹脂層が多孔質層の場合、該多孔質層は、細孔半径が1～30nmである細孔を、細孔容積として0.3～2.0cc/gを有するのが適切である。

【0018】水溶性樹脂層が多孔質層である場合には、インクの速乾性を向上させるためにシリカ又はアルミナの粒子を含有していてもよい。シリカ又はアルミナは、それぞれシリカゾル、アルミナゾルの形で水溶性樹脂層の形成時に混合される。この場合、水溶性樹脂層中のシリカやアルミナは水溶性樹脂に対して5～50重量%が好ましい。より好ましい範囲は10～30重量%である。

【0019】さらに、シート状の記録媒体に自動搬送性を付与するために水溶性樹脂層中に、その厚みよりも大きな平均粒径を有する大粒径粒子を混合してもよい。この場合、これら粒子が水溶性樹脂層より一部突出し、その表面に凹凸を付与する。

【0020】この大粒径粒子としては、形状はどのようなものでも使用でき、不定形の粒子も使用できるが、球状であれば滑り性が向上するので特に好ましい。さらに、平均粒径が0.02～100μmのものが好ましい。0.02μm未満の場合は表面凹凸の高低差が不十分で滑り性が発揮できないので好ましくない。100μm超の場合には、印字品質に悪影響を及ぼすおそれがあるので好ましくない。より好ましい範囲は0.05～30μmである。

【0021】大粒径粒子の材質は特に限定されず、例えばシリカ又は種々の樹脂を使用できる。樹脂としては例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート(PMMA)などが使用できる。

【0022】大粒径粒子の含有量は、水溶性樹脂に対して0.001～5重量%が好ましい。大粒径粒子の含有量が水溶性樹脂に対して0.001重量%未満の場合には十分な滑り性が得られないため好ましくない。大粒径粒子の含有量が水溶性樹脂に対して5重量%超の場合には記録物の画質を低下させるおそれがあるので好ましくない。より好ましい範囲は0.01～2重量%である。

【0023】基材上に、アルミナ水和物の多孔質層を形成する方法としては、アルミナ水和物にバインダと溶媒(好ましくは水)を加えてゾル状塗工液にし、これを基材に塗布した後、乾燥する方法が好ましい。アルミナ水和物の原料としてアルミナゾルを用いる場合には、透明性の良好なアルミナ水和物の多孔質層が形成できるので好ましい。塗布方法は、例えば、ダイコート、ロールコート、エアナイフコート、ブレードコート、ロッドコート、バーコート又はコンマコートなどを用いるのが好ましい。塗工液の溶媒としては、水系、非水系のいずれも採用できる。

【0024】アルミナ水和物の多孔質層の厚さは、プリ

ンクなどの仕様によって適宜選択され、1~200 $\mu$ mを採用する。アルミナ水和物の厚さが1 $\mu$ m未満の場合には、インクを充分吸収しないおそれがあり、200 $\mu$ m超の場合には、アルミナ水和物の多孔質層の透明性が損なわれたり、強度が低下するおそれがある。アルミナ水和物の多孔質層の厚さは5~100 $\mu$ mが特に好ましい。

【0025】アルミナ水和物の多孔質層の上に水溶性樹脂層を形成する方法としては、水溶性高分子物質、さらには必要に応じてシリカゾル又はアルミナゾルを水に溶解又はラテックス状に分散し、これをアルミナ水和物の多孔質層の上に塗布した後、乾燥する方法が好ましい。塗布方法は、アルミナ水和物の多孔質層形成の場合と同様、ダイコータ、ロールコータ、エアナイフコータ、ブレードコータ、ロッドコータ、バーコータ又はコンマコータなどを採用できる。

【0026】水溶性樹脂層の厚さは、アクリンなどの仕様によって適宜選択され、好ましくはアルミナ水和物の多孔質層よりも小さくされるが、0.01~50 $\mu$ mを採用する。水溶性樹脂層の厚さが0.01 $\mu$ m未満の場合には、インクの定着性が充分に向上しないおそれがある。50 $\mu$ m超の場合には、インクの吸収性が悪くなる

おそれがある。水溶性樹脂層の厚さは0.02~10 $\mu$ mが特に好ましい。

【0027】本発明の記録媒体に対して顔料インクを使用してインクジェット記録する場合、使用される顔料インクは特に限定されず、顔料を水に分散させたものが使用される。顔料インク中の顔料はインク全体に対して0.5~20重量%、特には2~12重量%含有されるのが好ましい。インク中の水の含有量は通常10~93重量%、好ましくは25~87重量%である。顔料インクには必要に応じてpH調整剤、防腐剤などが添加される。

【0028】顔料インクの顔料は、黒インクに使用されるカーボンブラックとしてはファース法、チャネル法で製造されたカーボンブラックで、1次粒径が15~40nm、BET法による比表面積が50~300m<sup>2</sup>/g、揮発分が0.5~12%、pH値が2~9であるものが好ましい。

【0029】黒インク、イエローインク、マゼンタインク、シアンインクとして使用される顔料は、それぞれ表1のものが挙げられる。

【0030】

【表1】

黒	C.I. Pigment Black	1, 7, 11
イエロー	C.I. Pigment Yellow	1, 5, 12, 13, 14, 16, 17, 24, 42, 53, 73, 74, 75, 83, 95, 98, 100, 108, 109, 110, 180, 182
マゼンタ	C.I. Pigment Red	1, 3, 4, 5, 7, 12, 17, 22, 31, 48, 49, 53, 63, 64, 88, 101, 112, 122, 123, 168, 184, 202
シアン	C.I. Pigment Blue	1, 2, 3, 15, 16, 22, 27, 28, 29, 56, 60, 63

【0031】また、上記したインクの種類は4色用いられているが、このほかに色を表現するために顔料を単独又は併用して使用することもできる。

【0032】

【実施例】

例1 アルミニウムアルコキシドの加水分解・解膠法で合成した固形分18重量%のアルミナゾル100g、ポリビニルアルコール6、2重量%水溶液32gを混合して塗工液とした。この塗工液をポリエチレンテレフレートフィルム（厚さ100 $\mu$ m、白色）上に、乾燥後の厚さが2.6 $\mu$ mになるようにバーコータを用いて塗工し、乾燥して擬ペーマイト層を形成した。

【0033】さらに、ポリビニルピロリドン（五協産業株式会社製、PVP-K15、分子量10000、粘度（1重量%水溶液の25℃の粘度をいう、以下同じ）3cP）の10重量%水溶液を使用し、上記擬ペーマイト層（細孔半径1~30nmの細孔の占める細孔容積は

0.8cc/g）上に80℃で塗工、乾燥して、140℃で熱処理することにより表面に厚さ0.2 $\mu$ mのポリビニルピロリドン層を有するシート状記録媒体を得た。

【0034】例2 例1の擬ペーマイト層上に、水溶性でんぷん（粘度5cP）とシリカゾル（触媒化成工業株式会社製、商品名SI-45P）を固形分重量比が1対1となるよう調整した塗工液を用い、熱処理後の厚さが0.2 $\mu$ mとなるように塗工、乾燥した他は例1と同様にしてシート状記録媒体を得た。

【0035】例3 例1の擬ペーマイト層上に、ポリビニルピロリドン（五協産業株式会社製、PVP-K30、分子量40000、粘度3cP）からなる塗工液に、平均粒径10 $\mu$ mの球状粒子ポリスチレン（積水ファインケミカル株式会社製、商品名ミクロパールSP-200）を樹脂固形分に対して0.5重量%混合した塗工液を用い、熱処理後の厚さが0.5 $\mu$ mになるように塗工、乾燥した他は例1と同様にしてシート状記録媒体

を得た。

【0036】「例4」例1の擬ペーマイト層上に、ポリビニルピロリドン（五協産業株式会社製、PVP K90、分子量1200000、粘度5cP）とアルミニウムアルコキシドの加水分解・解膠法で合成したアルミナゾルを固形分重量比が4対1となるよう調整した塗工液を用い、熱処理後の厚さが0.5 $\mu$ mになるように塗工、乾燥した他は例1と同様にしてシート状記録媒体を得た。

【0037】「例5」例1の擬ペーマイト層上に、アクリル酸とビニルアルコールとの共重合体（住友化学工業株式会社製、SP-510、粘度1500cP）を用い、熱処理後の厚さが0.2 $\mu$ mになるように塗工、乾燥した他は例1と同様にしてシート状記録媒体を得た。

【0038】「例6」例1の擬ペーマイト層上に、アクリル酸とビニルアルコールとの共重合体（住友化学工業株式会社製、SP-520、粘度2500cP）からなる塗工液に平均粒径420 $\mu$ mの球状粒子PMMA粒子（積水ファインケミカル株式会社製、商品名MBX20）を樹脂固形分に対して0.5重量%混合した塗工液を用い、熱処理後の厚さが0.2 $\mu$ mになるように塗工、乾燥した他は例1と同様にしてシート状記録媒体を得た。

【0039】「例7（比較例）」例1においてポリビニルピロリドンの層を設けない以外は、すべて同様にしてシート状記録媒体を得た。

【0040】「印字評価」例1～例7のシート状記録媒体について、インクジェットプリンタ（ヒューレットパッカード社製、DeskWriter 660C）の黒インク（51629A）を用いて印字評価を行った。

【0041】インク定着性：黒インクを単色でフルベタ印字した後、室温で5分間乾燥後その部分を指でこすって、とれない場合を○、とれる場合を×とした。

【0042】ビーディング：黒インクを単色でフルベタ印字した後、目視で評価した。ビーディングが発生していなければ○、発生していれば×とした。

【0043】シート搬送性：A4サイズのシート状記録媒体を3枚重ねてインクジェットプリンタの給紙カセットに入れ連続印刷を行った。1枚ずつ確実に全シート自動連続給紙できれば○、やや送りが悪いが連続給紙できれば○、重なったままプリンタに給紙されシートの送りが悪ければ×とした。

【0044】

【表2】

	インク定着性	ビーディング	シート搬送性
例1	○	○	○
例2	○	○	○
例3	○	○	●
例4	○	○	●
例5	○	○	○
例6	○	○	●
例7	×	○	○

【0045】例1～例6のシート状記録媒体では、インク定着性は良好であり、鮮明な画像が得られ、印字品質は良好であった。例7では顔料インクの定着性は悪く指でこすると顔料が剥離した。

【0046】

【発明の効果】本発明の記録媒体は、顔料インクについて高い吸収性と定着性を有し、優れた発色性及び高い色濃度を有する。特に、インクジェットプリンタの記録媒体としては好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 雉子幸田 等  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

S5 1 PN= 9123593"  
?t 5/5/1

5/5/1  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011178875  
WPI Acc No: 1997-156800/199715  
XRAM Acc No: C97-083861  
XRPX Acc No: N97-214524

**Ink jet recording medium for pigment ink - has substrate on which is  
formed porous layer of alumina hydrate with water-soluble resin layer  
formed on it**

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG )  
Inventor: KIJIMUTA H; SAITO M; SUZUKI S; TERAYAMA S  
Number of Countries: 008 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 761459	A1	19970312	EP 96113947	A	19960830	199715 B
JP 9123593	A	19970513	JP 96229121	A	19960829	199729
EP 761459	B1	20000209	EP 96113947	A	19960830	200012
DE 69606594	E	20000316	DE 606594	A	19960830	200021
			EP 96113947	A	19960830	
US 6238047	B1	20010529	US 96705849	A	19960830	200132

Priority Applications (No Type Date): JP 95225513 A 19950901  
Cited Patents: 2.Jnl.Ref; EP 500021; EP 622244; EP 634287; JP 7237348; JP  
8002090

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 761459	A1	E	5	B41M-005/00	
				Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI	
JP 9123593	A		5	B41M-005/00	
EP 761459	B1	E		B41M-005/00	
				Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI	
DE 69606594	E			B41M-005/00	Based on patent EP 761459
US 6238047	B1			B41J-002/01	

Abstract (Basic): EP 761459 A

The medium comprises substrate with 1 to 200 microns thickness of alumina hydrate, and water-soluble resin layer having thickness of from 0.01 to 50 microns, formed as the upper layer. The porous layer of alumina hydrate has pores having fore radius of 1 to 30 nanometers in a volume per unit weight from 03 to 2.00 cc per gram.

The water soluble resin layer comprises water-soluble polymer material having viscosity from 0.01 to 10,000 at 25 C in its aqueous solution having concentration of 1 wt. per cent. The water-soluble resin layer is a non-porous film.

ADVANTAGE - Dis-colouration or colour change is little, exhibits excellence in durability.

Dwg.0/0

Title Terms: INK; JET; RECORD; MEDIUM; PIGMENT; INK; SUBSTRATE; FORMING;  
POROUS; LAYER; ALUMINA; HYDRATE; WATER; SOLUBLE; RESIN; LAYER; FORMING  
Derwent Class: A97; G05; P75; T04  
International Patent Class (Main): B41J-002/01; B41M-005/00  
International Patent Class (Additional): D21H-019/38  
File Segment: CPI; EPI; EngPI